

## TITLE OF THE INVENTION

多孔質膜形成用組成物、多孔質膜とその製造方法、層間絶縁膜及び半導体装置

## Cross-Reference to Related Application

The present application claims priority to Japanese Patent Application No. 2002-329125, filed November 13, 2002, the disclosure of which is incorporated herein by reference in its entirety.

## BACKGROUND OF THE INVENTION

### 1. Field of the invention

本発明は、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れ、吸湿性を低減化した多孔質膜を形成しうる膜形成用組成物、多孔質膜の製造方法と製造された多孔質膜、及び多孔質膜を内蔵する半導体装置に関する。

### 2. Description of the related art

ミセル存在下でシリカ前駆体を加水分解縮重合させて製造される多孔質シリカ材料は、ナノメートルサイズで狭い細孔分布を有し、規則性の高い構造と、多孔質材料としては極めて高い機械強度を持つことが注目され、各種触媒の担体等への応用が検討されている。

この多孔質シリカ材料は、一般に極めて高い吸湿性を示し、比較的低い相対蒸気圧でも高い水蒸気吸着能を示すことから、吸湿剤としての応用が報告されている（特開2001-157815号公報）。しかしながら、低誘電率材料への応用に関しては、このような吸湿性は誘電率上昇に直結し、これへの対策が急務となっていた。

これまで報告されている吸湿防止方法としては、シリカ多孔質体を形成した後、直ちに表面を防湿コーティングする方法や、シリカ多孔質体を形成した後、例えばヘキサメチルジシラザンなどのシリル化剤を作用させることにより、表面にトリメチルシリル基を導入し、疎水性を高めるなどの方法が提案されている。

これらの方法によりシリカ膜への吸湿は防止できるが、いずれもシリカ膜を形成する工程の後、直ちにこれらの処理を行う必要があり、工程が複雑になるほか、これら工程間の雰囲気調整や保管の方法など、煩雑な操作が必要であった。

また、特にヘキサメチルジシラザンを用いる疎水化の方法は、アミンの残留による次工程への影響が懸念され、これらの疎水化処理を必要としない疎水性の多孔質シリカ膜を得る方法が求められていた。

また、Sandra L. Burkettらは、テトラエトキシシラン中にフェニルトリエトキシシランやn-オクチルトリエトキシシランを含有した組成物をアンモニウム塩ミセル存在下で加水分解する方法により、疎水化されたシリカのバルク体の製造を提案している。しかし、より大きな疎水性が期待できるn-オクチル体は塩酸含有エタノール洗浄によるアンモニウム塩を取り除く際に形状が維持できないとし(J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1996, 1367)、フェニル体に関してもその含有率が10重量%、20重量%と大きく、表面のみの疎水化というよりシリカ自体の疎水性を変化させたと考えられる。

以上のように、シリカ多孔体の吸湿防止は非常に困難である。シリカ多孔体からなる多孔質膜を半導体装置の多層配線の絶縁膜として使用する際に、多孔質膜が吸湿することにより比誘電率が増大し、膜を積層する際の密着性が低下する等の問題があった。絶縁膜としての多孔質膜の誘電率増大は、半導体装置の多層配線におけるRC遅延の増大をもたらし、半導体装置の性能(高速、低消費電力)の向上が図れないという大きな問題があった。さらに、従来の多孔質膜を半導体装置の多層配線に絶縁膜として組み込んだ場合に機械強度が得られないという問題を有していた。この機械強度の弱さは、膜そのものの特性に由来するものである。したがって、絶縁膜として使用される多孔質膜の機械強度の弱さが半導体装置の信頼性を低下させるという問題があった。

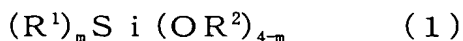
#### SUMMARY OF THE INVENTION

本発明は、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れ、吸湿性を低減化した多孔質膜を形成しうる膜形成用組成物、多孔質膜の製造方法及び製造され

た多孔質膜を提供することを目的とする。また、本発明は、この多孔質膜を内蔵する高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置を提供することを目的とする。

本発明者らは、従来の検討からシリカ系の多孔質膜はシリカ前駆体とミセルを形成しうる界面活性剤の相互作用に着目した。図1に示すように、ミセル中心部は疎水性部分を有する。この疎水性部分に溶解しやすい、長鎖アルキル基を含有する加水分解性ケイ素化合物をこのようなミセルに添加することにより、該長鎖アルキル基含有ケイ素原子が、ミセル近傍に局在化する。これを加水分解、縮合することにより固定化する。さらに、焼成などによりミセルを形成する界面活性剤を除去することにより空孔が形成される。空孔表面には、該長鎖アルキル基含有ケイ素原子が高濃度で存在する。これらに基づき、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、界面活性剤と、該界面活性剤の存在下で下記一般式(1)で表される一以上のアルコキシシランと一般式(2)で表される一以上のアルコキシシランとを加水分解縮合して得られる重合体を含む溶液とを含んでなる多孔質膜形成用組成物を提供する。

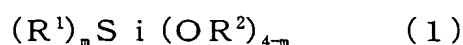


(上式中、 $R^1$ は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、 $R^1$ が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 $R^2$ は炭素数1～4のアルキル基であり、 $R^2$ が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 $R^3$ は炭素数8～30の直鎖又は分岐状アルキル基、 $R^4$ は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、 $R^4$ が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 $R^5$ は炭素数1～4のアルキル基であり、 $R^5$ が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 $m$ は0～3の整数、 $n$ は0～2の整数である。)

また、本発明は、この多孔質膜形成用組成物を塗布する塗布工程と、その後の乾燥工程と、得られた膜から上記界面活性剤を除去する多孔質化工程とを含む多孔質膜の製造方法を提供する。さらに、本発明は、この多孔質膜形成用組成物を用いて得られる多孔質膜を提供する。

本発明によれば、高価な長鎖アルキル含有成分の使用量を低減化し、一方膜強度を保つのに必要なテトラアルコキシシラン成分の含有率を高く保ち、しかも強度的には悪影響を及ぼすと予想される長鎖アルキル含有成分を表面に局在化させることにより、基本骨格はテトラアルコキシシラン由来の強度を維持できる。

本発明の半導体装置は、界面活性剤と、該界面活性剤の存在下で下記一般式（１）で表されるアルコキシシランの一以上と一般式（２）で表されるアルコキシシランの一以上を加水分解縮合して得られる重合体を含む溶液とを含んでなる多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質を内部に備えている。具体的には、多層配線の絶縁膜として前記多孔質膜が使用される。



（上式中、 $R^1$ は置換又は非置換の１価炭化水素基であり、 $R^1$ が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 $R^2$ は炭素数１～４のアルキル基であり、 $R^2$ が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 $R^3$ は炭素数８～３０の直鎖又は分岐状アルキル基、 $R^4$ は置換又は非置換の１価炭化水素基であり、 $R^4$ が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 $R^5$ は炭素数１～４のアルキル基であり、 $R^5$ が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 $m$ は０～３の整数、 $n$ は０～２の整数である。）

上記界面活性剤が、４００℃以下の加熱により分解又は蒸発又は昇華する化合物であることが好ましい。

上記一般式（１）で表される一以上のアルコキシシラン１００重量部に対して、上記一般式（２）で表される一以上のアルコキシシランが０．０１～１０重量部であるとよい。

上記一般式（１）で表される一以上のアルコキシシランが、テトラアルコキシシランを含む複数の化合物であり、該一般式（１）で表されるアルコキシシラン中に、該テトラアルコキシシランが１０重量％以上であることが好ましい。

更に、常温では中性であるが、８０～２００℃の加熱により酸又はアルカリを発生する化合物を含有することが好ましい。

本発明の半導体装置によれば、多孔質膜の機械強度を確保した上で吸湿性が低減されるため低誘電率の絶縁膜を内蔵した半導体装置が実現される。絶縁膜の低誘電率化により、多層配線の周囲の寄生容量は低減され、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が達成される。

また、本発明の半導体装置において、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、又は上下金属配線層の層間絶縁膜に、多孔質膜が存在することが好ましい。このようにすると、高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置が実現される。

本発明の組成物は保存安定性に優れ、これを用いることによって、多孔質で低誘電率でありながら、平坦で均一であると共に誘電率が小さく、吸湿性が低く、しかも機械的な強度も大きい半導体装置製造に用いるとき層間絶縁膜として最適な膜を形成することが可能になる。また、本発明の組成物から形成される多孔質膜を多層配線の絶縁膜として使用することにより、高性能かつ高信頼性を有する半導体装置を実現することができる。

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

図1は、本発明の多孔質膜形成用組成物の一例に関し、各成分の相互作用を示す模式図である。

図2は、本発明の半導体装置の一例の概略断面図である。

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

本発明に用いられる一般式(1)のシラン化合物において、 $R^1$ は置換基を有してもよい1価の炭化水素であり、好ましくは置換基を有してもよい炭素数1～7の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を表し、置換基を有することができる。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、sec-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、ベンジル基などが挙げられる。

一般式(1)中、 $R^2$ は、炭素数1～4のアルキル基である。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などが挙げられる。一般式(1)中、 $m$ は0～3の整数であり、 $m=0$ の場合は、テトラアルコキシシランとなる。

一般式(1)のシラン化合物の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、2-エチルヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、ブチルジメチルメトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明に用いられる一般式(2)のシラン化合物において、 $R^3$ は炭素数8～30の直鎖又は分岐状アルキル基である。 $R^3$ の具体例としては、 $n$ -オクチル基、 $n$ -デシル基、 $n$ -ドデシル基(ラウリル基)、 $n$ -テトラデシル基(ミリスチル基)、 $n$ -ヘキサデシル基(セチル基)、 $n$ -オクタデシル基(ステアリル基)、1-ヘキシル-ヘキシル基、4-ヘキシル-シクロヘキシル基、3-ヘキシル-1-ノルボルニル基、 $n$ -トリアコンチル基、 $n$ -アイコサニル基等が挙げられる。

本発明に用いられる一般式(2)のシラン化合物において、 $R^4$ は置換基を有してもよい1価の炭化水素であり、好ましくは置換基を有してもよい炭素数1～7の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を表し、置換基を有することができる。具体例としては、一般式(1)の $R^1$ の例と同様なものが挙げられる。

一般式(2)中、 $R^5$ は、炭素数1～4のアルキル基である。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などが挙げられる。一般式(2)中、 $n$ は0～2の整数である。

一般式(2)のシラン化合物の例としては、オクチルトリメトキシシラン、*n*-デシルトリメトキシシラン、*n*-ドデシルトリメトキシシラン、*n*-テトラデシルトリメトキシシラン、*n*-ヘキサデシルトリメトキシシラン、*n*-オクタデシルトリメトキシシラン、1-ヘキシル-ヘキシルトリエトキシシラン、4-ヘキシル-シクロヘキシルトリメトキシシラン、3-ヘキシル-1-ノルボルニルトリメトキシシラン、*n*-トリアコンチルトリメトキシシラン、*n*-アイコサニルトリメトキシシラン、*n*-ドデシルメチルジメトキシシラン、*n*-テトラデシルメチルジメトキシシラン、*n*-ヘキサデシルメチルジメトキシシラン、*n*-オクタデシルメチルジメトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

一般式(1)と(2)のシラン化合物は、加水分解縮合して重合体溶液とする。これらシラン化合物は、好ましくは、酸を触媒として酸性条件下、又は塩基を触媒として塩基性条件下、水の存在下加水分解縮合して重合体溶液とする。その際に用いられる酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのスルホン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸などの有機酸及びリン酸等が挙げられる。また、その際に用いられる塩基としては、アンモニア、トリエチルアミン、オクチルアミン、ピリジン、アニリン、ピロール等が挙げられる。加水分解のための水は、好ましくは、シラン化合物を完全に加水分解するために必要なモル数の0.5~1.0倍量、より好ましくは1.0~4.0倍量が用いられる。なお、一般式(1)と(2)のシラン化合物を加水分解縮合して重合体溶液とする場合、水以外にもシラン化合物のアルコキシ基に対応するアルコールや、アセトン、MIBK(メチルイソブチルケトン)、1-ブタノール、シクロヘキサノン、DMF(ジメチルホルムアミド)、DMSO(ジメチルスルホキシド)、NMP(N-メチルピロリドン)、DMA(N,N-ジメチルアセトアミド)、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、PGMEA(プロピレングリコールメチルエーテルアセテート)、MMP(メトキシメチルプロピオネート)等の溶媒を含むことができる。水以外の

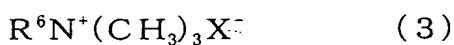
溶媒の添加量は、シラン化合物が完全加水分解／縮合した重量を基準とするNVにして5～50%となるように調整される。なお、NVは、(焼成後の重量)／(溶液状態の重量)である。

一般式(1)のアルコキシシラン100重量部に対して、上記一般式(2)のアルコキシシランを好ましくは0.01～10重量部添加する。一般式(2)のアルコキシシランの添加量が0.01重量部未満では、十分な疎水性付与効果が得られない場合があり、10重量部を超えると焼成後の膜強度の低下を招く場合があり、経済的にも好ましくないからである。

一般式(1)のアルコキシシランは、好ましくはテトラアルコキシシランを含む複数の化合物であり、一般式(1)のアルコキシシラン中に、テトラアルコキシシランが好ましくは10重量%以上となるように添加することが好ましい。これは、焼成後の膜強度を十分に保つためである。

本発明に用いる界面活性剤は、一般式(1)と(2)のシラン化合物溶液に添加され、溶解されることによってミセルを形成可能なものであれば特に限定しないが、好ましくはカチオン性界面活性剤として用いられる第四級アンモニウム塩である。また、本発明に用いる界面活性剤は、好ましくは、400℃以下、好ましくは150～400℃の加熱により分解、蒸発又は昇華等するものである。

第四級アンモニウム塩は、好ましくは、下記一般式(3)



で表されるアルキルトリメチルアンモニウム塩である。式中、 $R^6$ は、炭素数8～20の直鎖又は分岐状アルキル基を表し、Xは陰イオンを形成可能な原子又は官能基を表す。

第四級アンモニウム塩は、特に好ましくは、炭素数が12～18の直鎖状のアルキル基を一個有するトリメチルアンモニウム塩であり、このようなアンモニウム塩の例としては、塩化ドデシルトリメチルアンモニウム、臭化ドデシルトリメチルアンモニウム、ヨウ化ドデシルトリメチルアンモニウム、塩化テトラデシルトリメチルアンモニウム、臭化テトラデシルトリメチルアンモニウム、ヨウ化テトラデシルトリメチルアンモニウム、塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、ヨウ化ヘキサデシルトリメチルア



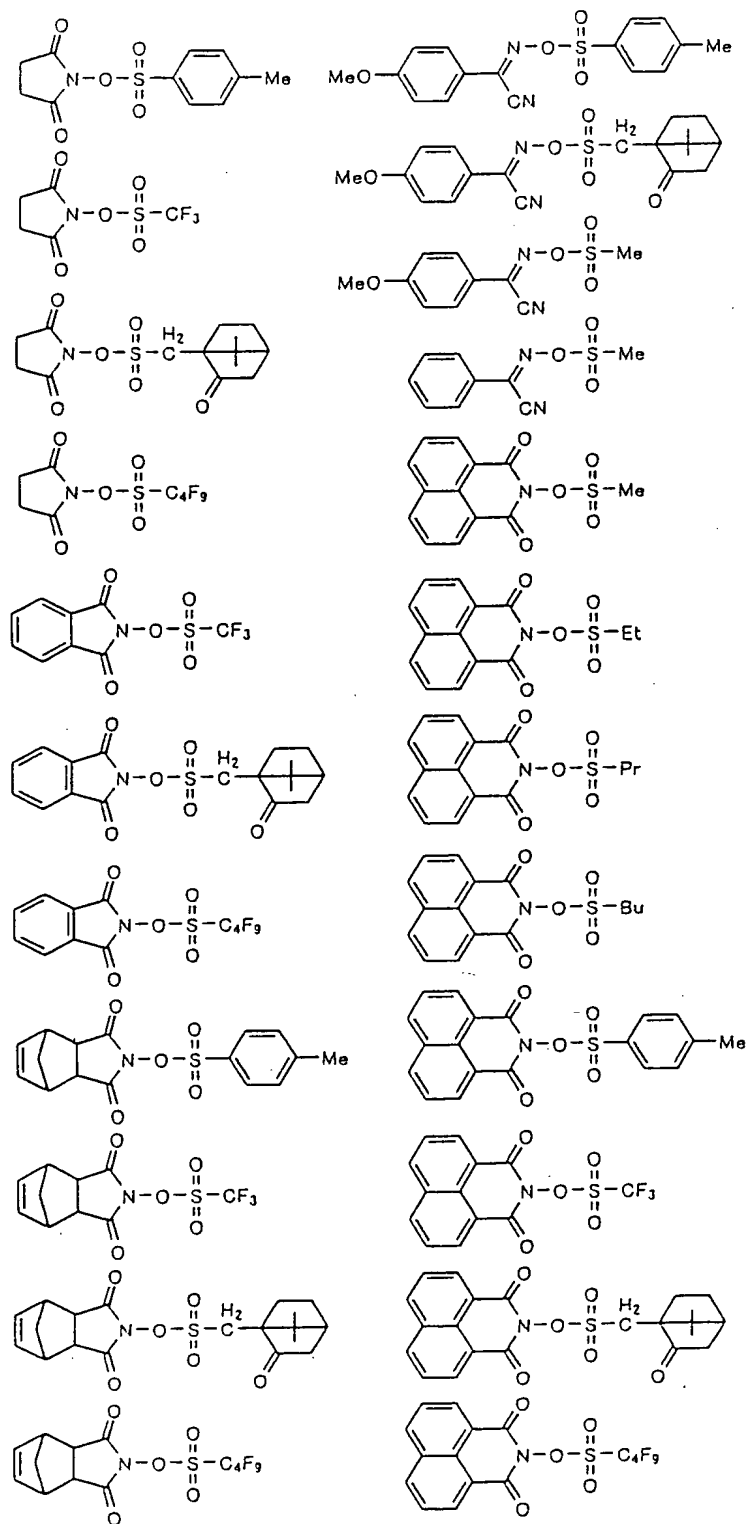
ンモニウム、ギ酸ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、酢酸ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、シュウ酸ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、メタンスルホン酸ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、水酸化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、臭化ステアリルトリメチルアンモニウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

一般式（１）と（２）のシラン化合物溶液に対し第四級アンモニウム塩は単に混合し攪拌することで均一に溶解するが、用いるアンモニウム塩によって均一に溶解しうる最大量は異なるため、添加量は材料系によって変化する。通常、一般式（１）と（２）のシラン化合物のモル数に対して０．０１～０．５モル％である。

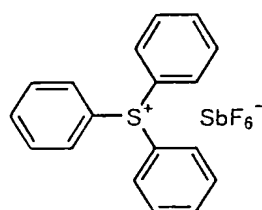
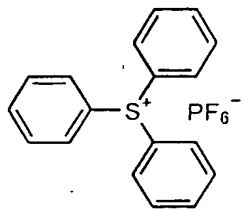
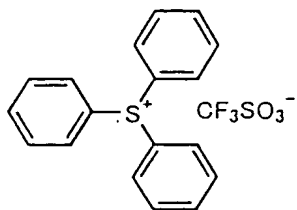
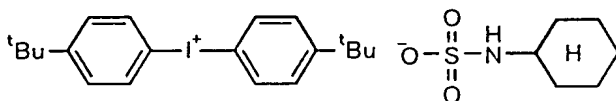
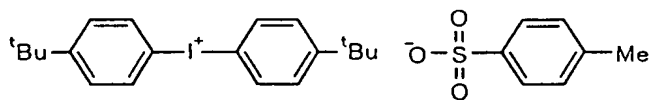
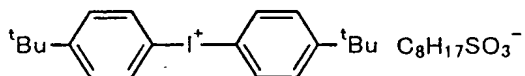
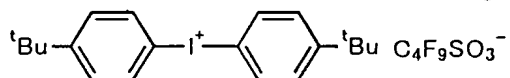
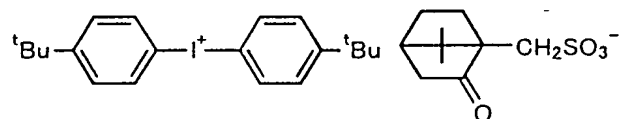
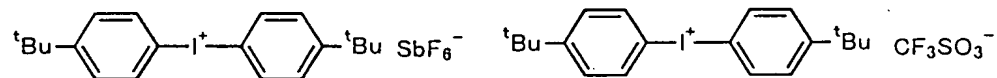
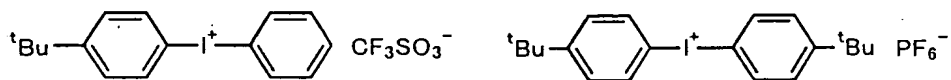
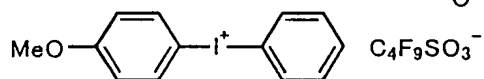
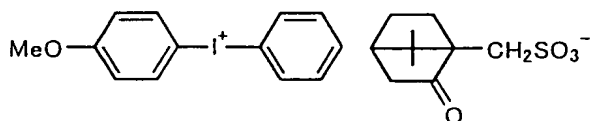
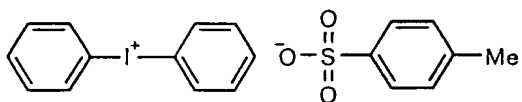
本発明の多孔質膜形成用組成物は、好ましくは、更に、常温では中性であるが、８０～２００℃の加熱により酸又はアルカリを発生する化合物を含有させることができる。この化合物は、好ましくは、イミン・スルホネート類、オニウム塩類、ジアゾメタン誘導体、スルホン酸エステル類、トリアジン誘導体、アミンのオキシカルボニル体等であり、その機能は、シラノール、アルコキシシラン類の縮合反応促進、骨格反応である。この化合物の含有量は、主成分である一般式（１）のシラン化合物の重量に対して、好ましくは０．０１～２０重量％、より好ましくは０．５～５重量％である。

イミンスルホネート類、オニウム塩類、ジアゾメタン誘導体、スルホン酸エステル類、トリアジン誘導体、アミンのオキシカルボニル体の具体例を以下に示す。

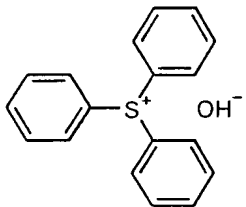
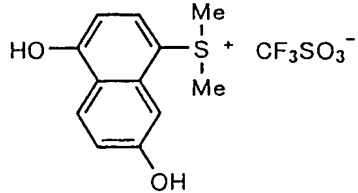
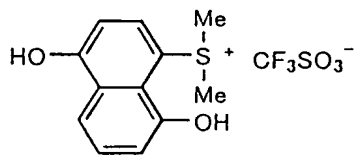
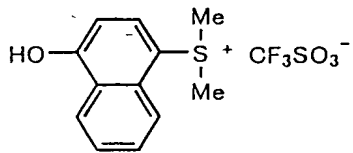
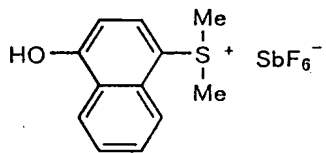
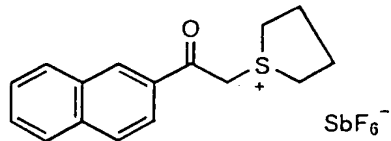
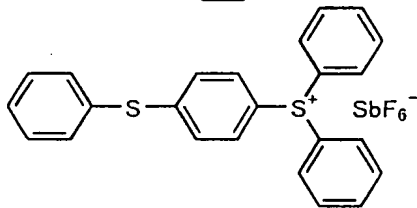
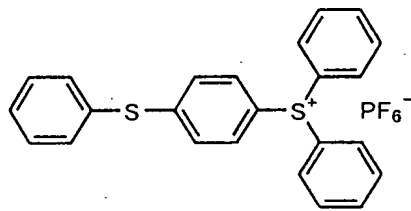
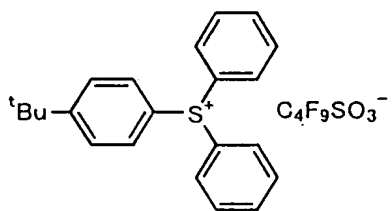
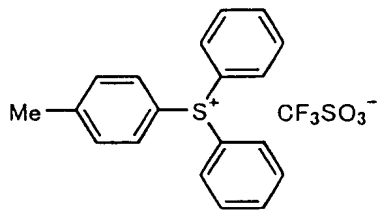
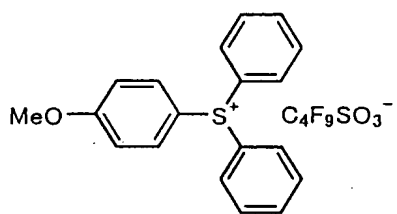
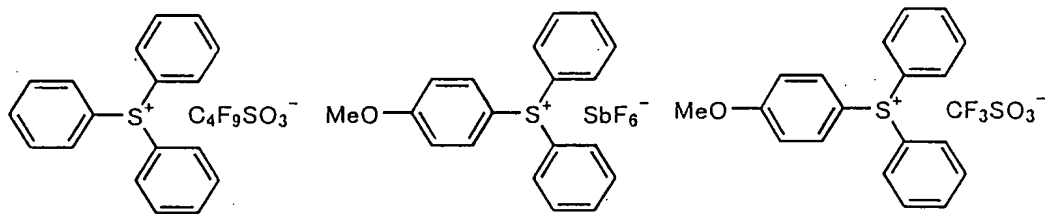
(1) イミンスルホネート類



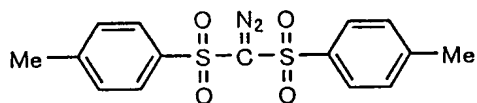
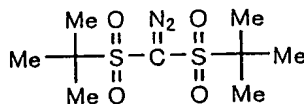
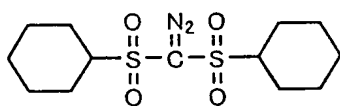
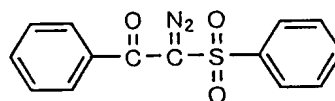
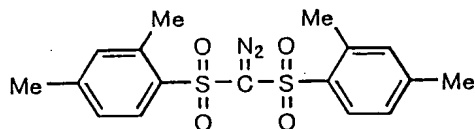
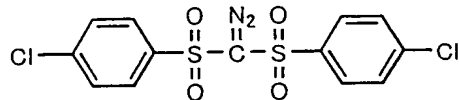
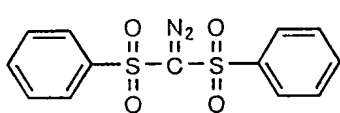
(2) オニウム塩類



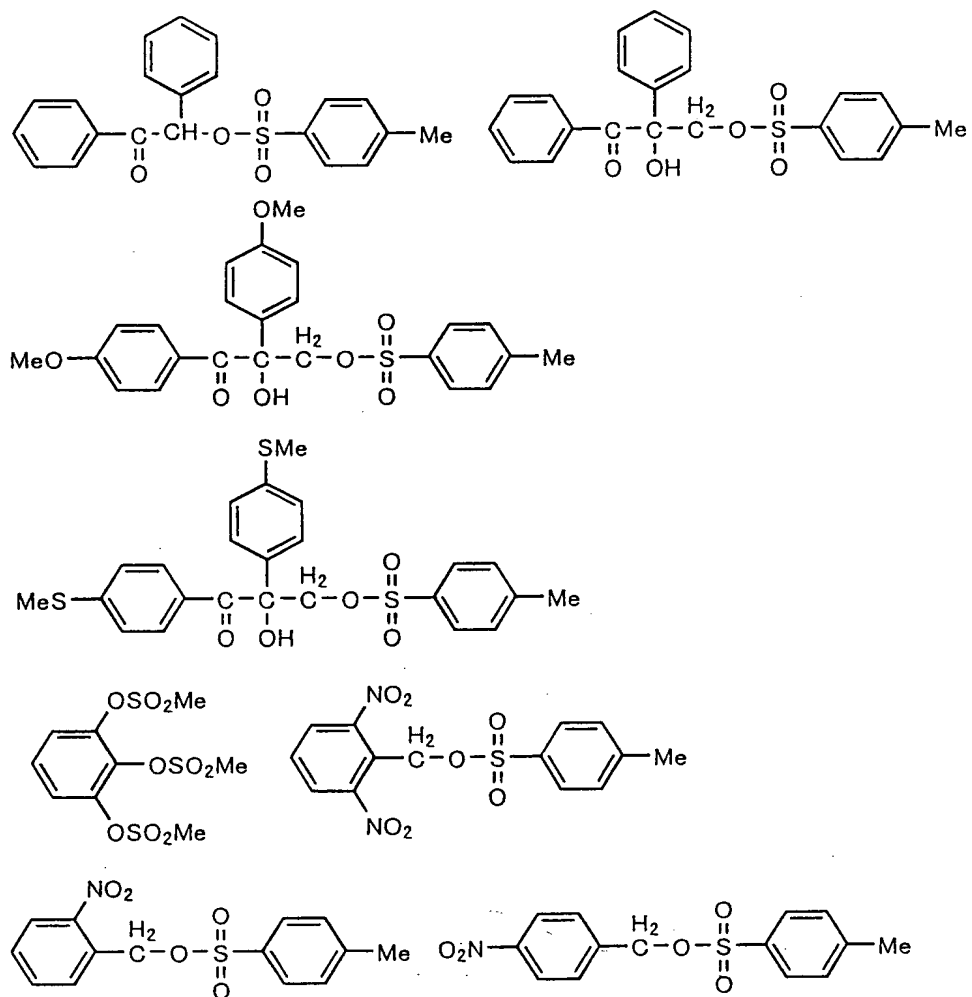
(2) オニウム塩類 (続き)



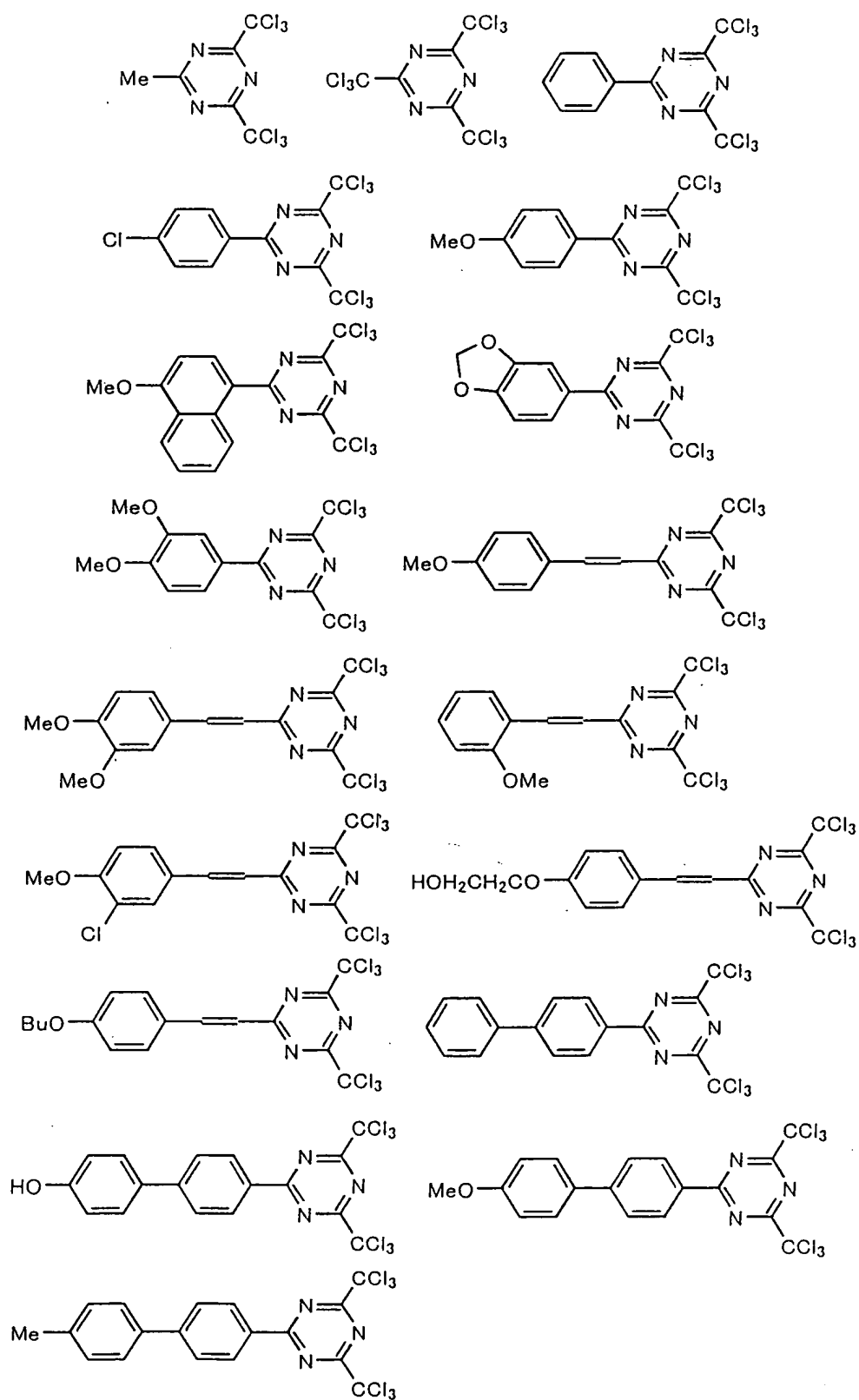
(3) ジアゾメタン誘導体



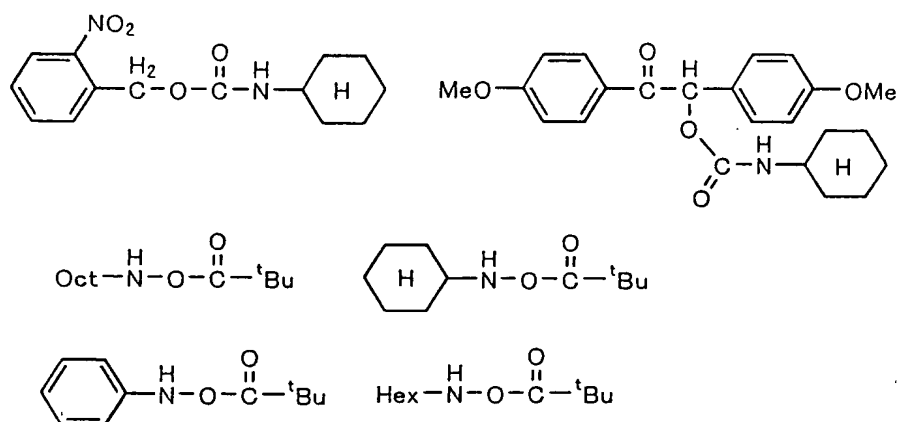
(4) スルホン酸エステル類



(5) トリアジン誘導体



(6) アミンのオキシカルボニル体



これらシランの加水分解縮合反応は通常の加水分解縮合反応に用いられる条件下で行われるが、反応温度としては通常 $0^{\circ}\text{C}$ から加水分解縮合によって生成するアルコールの沸点の範囲であり、好ましくは室温から $60^{\circ}\text{C}$ である。

反応時間は特に限定されないが、通常10分から18時間であり、さらに好ましくは30分から3時間程度行われる。

一般式(1)と(2)のシラン化合物から得られる重合体の好ましい重量平均分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いポリスチレン換算では、 $500\sim 10,000$ である。

このようにして合成された重合体溶液は、これ自体としても用いられるが、さらに少量の他の成分を含有する状態でも用いることができる。他の成分の例としては、チタンの酸化物やアルミニウムの酸化物、ジルコニウムの酸化物等が挙げられ、主成分である一般式(1)のシラン化合物の重量に対して好ましくは $0\sim 20$ 重量%である。

本発明の多孔質膜形成用組成物は、塗布液として用いることができ、例えば、溶質の濃度を制御しかつ適当な回転数を用いてスピン塗布することで、任意の膜厚の薄膜が形成可能になる。実際の膜厚としては、通常 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 程度の膜厚の薄膜を形成し、引き続く溶媒を除去するための乾燥工程で処理される。塗布



方法としては、スピンのコーティングに限らず、スキャン塗布、ディップコート、バーコート等が用いられる。

このようにして形成された薄膜は、乾燥工程（通常、半導体プロセスでプリベークと呼ばれる工程）で、好ましくは、 $80\sim 200^{\circ}\text{C}$ に数分加熱することで溶媒を除去する。

このようにして形成された薄膜は、多孔質化工程により多孔質化される。即ち、高温で加熱することによって界面活性剤を分解、蒸発又は昇華等することによって除去すると、除去された界面活性剤が存在した空間が薄膜中の空孔となるからである。この温度としては、界面活性剤が分解、蒸発又は昇華等するのに十分な温度であればどのような温度であっても用いることができるが、好ましくは $150\sim 400^{\circ}\text{C}$ である。

特にミセル形成している界面活性剤を除去する方法として、加熱焼成により分解揮発させる工程を用いる場合は、直鎖又は分岐状のアルキル基の一部が熱処理により分解揮発することが認められるので、直鎖又は分岐状アルキル基含有シラン成分としては、ケイ素上にメチル基を同時に含有することがより好ましい。

このように界面活性剤を除去する操作を施した薄膜は、非常に大きな比表面積を有し、通常 $2,000\sim 4,000\text{ m}^2/\text{g}$ の値が、窒素ガスの吸着によるBET法による表面積測定（島津 *tristar* 3000）によって得られる。このことによって、非常に小さな比誘電率を示す薄膜を形成できる。本発明の多孔質膜は、水銀プローブ法を用いて測定すると、比誘電率2.5以下を与えることもできる。また、この多孔質膜を24時間飽和水蒸気に晒した際の比誘電率の上昇が1.0以下であり、これはこの多孔質シリカ膜が、疎水化され、水蒸気の吸着が抑制されていることを示す。

また、このようにして得られた多孔質膜は、極めて狭い細孔分布を有し、通常 $1\sim 3\text{ nm}$ であり、 $3\text{ nm}$ を超えて殆ど空孔分布を有しないという特徴を示す。これは、窒素ガス吸着法によるBET表面積測定装置（島津 *tristar* 3000）を用いて確認できる。

細孔分布の均一さと、細孔がチャンネル構造を有することから、このようにして得られた薄膜は、膜全体に対する空孔の割合が極めて高いにもかかわらず優れ

た機械強度を有し、ナノインデンテーションによる測定でハードネスとして通常 0.5～1.5 GPa、モジュラスとして 5.0～10 GPa 程度のものが得られる。これは、通常シロキサンレジン中に熱分解型ポリマーを添加して、これを加熱によって除去し空孔を形成するタイプの多孔質材料では、ハードネスとして 0.05～2 GPa、モジュラスとして 1.0～4.0 GPa 程度しか得られないことに比較し、極めて機械強度の大きな薄膜が得られていると言える。

本発明の多孔質膜は、特に半導体集積回路における配線の層間絶縁膜として好ましい。半導体装置は、高集積化しても配線遅延を引き起こさなくするに、配線間容量を小さくすることが必要となる。これを達成するための種々の手段が考えられているが、金属配線同士の間形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることもその一つである。本発明の多孔質形成用組成物を用いて層間絶縁膜を製造すると、半導体装置の微細化と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることが可能になる。

なお、低誘電率化するために膜に空孔を導入し多孔質とした場合、膜を構成する材料の密度が低下するため、膜の機械的な強度が低下してしまうという問題がある。機械的な強度の低下は、半導体装置の強度自体に影響を及ぼすのみならず、製造プロセスにおいて通常用いられる化学的機械研磨のプロセスにおいて十分な強度を有しないために剥離を引き起こすという問題がある。特に、本発明にかかる多孔質膜を半導体の層間絶縁膜として用いる場合には、多孔質膜でありながら大きな機械強度を有するためにこのような剥離を引き起こさず、製造された半導体装置の信頼性が大幅に改善される。

しかしながらこのような細孔の導入は多孔質膜の表面積を著しく増大させ、また、膜自体が親水性の高いシリカ質であるために、多孔質膜表面及び内部への水分の吸着が起こり、電気特性に致命的な影響を与える。これを防止するために、表面に保護層をもうけたり、焼成後の膜に対して疎水化処理を施すなどの方法が採られているが、いずれも工程が複雑になるほか、工程間の湿度管理等の煩雑な管理が必要であり、本発明による焼成膜は、多孔質膜の表面のみならず、細孔内部についても焼成時に疎水化された表面を形成できるので、電気特性の安定化に大きく貢献するとともに、工程の簡略化にも寄与することができる。

本発明の半導体装置の実施形態について説明する。図2は、本発明の半導体装置の一例の概念断面図を示す。

図2において、基板1は、Si基板、SOI（Si・オン・インシュレータ）基板等のSi半導体基板であるが、SiGeやGaAs等々の化合物半導体基板であってもよい。層間絶縁膜として、コンタクト層の層間絶縁膜2と、配線層の層間絶縁膜3、5、7、9、11、13、15、17と、ビア層の層間絶縁膜4、6、8、10、12、14、16を示す。最下層の配線層の層間絶縁膜3から最上層の配線層の層間絶縁膜17までの配線層を順に略称でM1、M2、M3、M4、M5、M6、M7、M8と呼ぶ。最下層のビア層の層間絶縁膜4から最上層の配線層の層間絶縁膜16までのビア層を順に略称でV1、V2、V3、V4、V5、V6、V7と呼ぶ。いくつかの金属配線には18と21～24の番号を付したが、番号が省略されていてもこれらと同じ模様の部分は金属配線を示す。ビアプラグ19は、金属により構成される。通常、銅配線の場合には銅が用いられる。図中、番号は省略されていても、これと同じ模様の部分はビアプラグを示している。コンタクトプラグ20は、基板1の最上面に形成されたトランジスタ（図示外）のゲートあるいは基板へ接続される。このように、配線層とビア層は交互に積み重なった構成となっており、一般に、多層配線とはM1から上層部分のことを指す。通常、M1～M3をローカル配線、M4とM5を中間配線あるいはセミグローバル配線、M6～M8をグローバル配線と呼ぶことが多い。

本発明の半導体装置は、配線層の層間絶縁膜3、5、7、9、11、13、15、17、及びビア層の層間絶縁膜4、6、8、10、12、14、16の少なくとも1以上の絶縁膜に、本発明の多孔質膜を用いたものである。

例えば、配線層（M1）の層間絶縁膜3に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線21と金属配線22の間の配線間容量が大きく低減できる。また、ビア層（V1）の層間絶縁膜4に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線23と金属配線24の間の配線間容量を大きく低減することができる。このように、配線層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、同一層の金属配線間容量を大きく低減できる。また、ビア層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、上下金属配線の層間容量を大きく低減できる。したがって、すべ

ての配線層及びビア層に本発明の多孔質膜を用いることにより、配線の寄生容量を大きく低減できる。本発明の多孔質膜を配線の絶縁膜として使用することにより、従来問題となっていた多孔質膜を積層形成して多層配線を形成する際の多孔質膜の吸湿による誘電率の増大も発生しない。その結果、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が実現される。

また、本発明の多孔質膜は、機械強度が強いため、半導体装置の機械強度が向上し、その結果半導体装置の製造上の歩留まりや半導体装置の信頼性を大きく向上させることができる。

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

#### 実施例 1～3

50 ml のフラスコ中、テトラメトキシシラン 15.22 g に対して加水分解当量の 2 倍量にあたる水 4 g と 2 規定の塩酸水 0.1 ml を用いて加水分解し、重量平均分子量 1450 のシリカ前駆体を得た。なお、重量平均分子量は、GPC を用い、ポリスチレン換算による。

得られたシリカ前駆体溶液に、表 1 に示す各種長鎖アルキル基含有トリアルコキシシランと各種界面活性剤を添加し、さらに溶剤 (MIBK) で希釈して NV 20% の溶液を得た。なお、NV は、(焼成後の重量) / (溶液状態の重量) である。

得られた各組成物を塗布液として用い、シリコンウェハー上にスピン塗布後、風乾した。さらに 100℃ で 1 分加熱し、溶剤の除去を行った後、170℃ で 1 分加熱し、シリカ骨格の形成を行った。次いで 250℃ で 10 分加熱し、界面活性剤の分解除去を行った。さらに窒素気流中で 400℃ 1 時間焼成を行うことにより分解残渣の除去と焼成膜の熟成を行った。

次に、得られた膜の評価を行った。残膜率は、プレバーク (溶媒を除去するための乾燥工程) 後の膜厚を 100% としたときの、焼成によりミセル形成性物質を除去した後の膜厚であり、膜厚の測定にはエリプシメーターを用いた。比誘電率は、焼成直後の膜と焼成から 24 時間経過後の膜に対して水銀プローブを用い

て測定した。ハードネスとモジュラスは、焼成から3時間経過後の膜に対してナノインデントを用いて評価した。評価結果を表2に示す。

#### 実施例4

50 ml のフラスコ中、テトラメトキシシラン 11.42 g とメチルメトキシシラン 3.41 g の混合物に対して加水分解当量の2倍量にあたる水 6.75 g と2規定の塩酸水 0.1 ml を用いて加水分解し、重量平均分子量 2250 のシリカ前駆体を得た。なお、重量平均分子量は、GPCを用い、ポリスチレン換算による。

得られたシリカ前駆体溶液に、表1に示す長鎖アルキル基含有トリアルコキシシランと界面活性剤添加し、さらに溶剤(MIBK)で希釈してNV20%の溶液を得た。

これを塗布液として用い、実施例1～3と同様な方法で熟成された焼成膜を得た。また、実施例1～3と同様な方法で膜の評価を行った。評価結果を表2に示す。

#### 比較例1

実施例1で得られたシリカ前駆体溶液を、長鎖アルキル基含有トリアルコキシシランと界面活性剤を添加することなく、溶剤(MIBK)で希釈してNV20%の溶液を得た。

これを塗布液として用い、実施例1～3と同様な方法で熟成された焼成膜を得た。また、実施例1～3と同様な方法で膜の評価を行った。評価結果を表2に示す。

表 1

	Si(OMe) <sub>4</sub> (g)	MeSi(OMe) <sub>3</sub> (g)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> Si(OMe) <sub>3</sub> (g)	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> Si(OMe) <sub>3</sub> (g)	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> Si(OMe) <sub>3</sub> (g)	界面活性剤 C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (Me) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> (g)	水 (g)
実施例 1	15.2	—	0.2	—	—	3.2	22.0
実施例 2	15.2	—	—	0.2	—	3.2	22.0
実施例 3	15.2	—	—	—	0.2	3.2	22.0
実施例 4	11.4	3.4	0.2	—	—	3.2	21.5
比較例 1	15.2	—	—	—	—	3.2	22.0

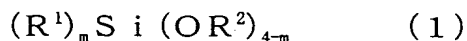
\* OMeは、OCH<sub>3</sub>を表す。

表 2

	残膜率 (%)	比誘電率		ハードネス (GPa)	モジュラス (GPa)
		焼成直後	24時間経過後		
実施例 1	92	1.8	2.0	0.9	10
実施例 2	93	1.8	2.2	0.8	9
実施例 3	91	1.8	2.2	0.8	9
実施例 4	91	1.8	2.2	0.7	7
比較例 1	95	1.7	14.3	0.9	10

## CLAIMS

1. 界面活性剤と、該界面活性剤の存在下で下記一般式（１）で表されるアルコキシシランの一以上と一般式（２）で表されるアルコキシシランの一以上を加水分解縮合して得られる重合体を含む溶液とを含んでなる多孔質膜形成用組成物。



（上式中、 $R^1$ は置換又は非置換の１価炭化水素基であり、 $R^1$ が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 $R^2$ は炭素数１～４のアルキル基であり、 $R^2$ が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 $R^3$ は炭素数８～３０の直鎖又は分岐状アルキル基、 $R^4$ は置換又は非置換の１価炭化水素基であり、 $R^4$ が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 $R^5$ は炭素数１～４のアルキル基であり、 $R^5$ が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 $m$ は０～３の整数、 $n$ は０～２の整数である。）

2. 上記界面活性剤が、４００℃以下の加熱により分解又は蒸発又は昇華する化合物である請求項１に記載の多孔質膜形成用組成物。

3. 上記一般式（１）で表される一以上のアルコキシシラン１００重量部に対して、上記一般式（２）で表される一以上のアルコキシシランが０．０１～１０重量部である請求項１又は請求項２に記載の多孔質膜形成用組成物。

4. 上記一般式（１）で表される一以上のアルコキシシランが、テトラアルコキシシランを含む複数の化合物であり、該一般式（１）で表されるアルコキシシラン中に、該テトラアルコキシシランが１０重量％以上である請求項１～３のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物。

5. 更に、常温では中性であるが、８０～２００℃の加熱により酸又はアルカリを発生する化合物を含有する請求項１～４のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物。



6. 請求項1～5のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を塗布する塗布工程と、該塗布工程により形成された塗布膜を多孔質にする多孔質化工程とを含む多孔質膜の製造方法。

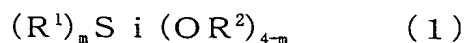
7. 上記多孔質化工程が、乾燥工程と乾燥された塗布膜から上記界面活性剤を除去する除去工程とを含む請求項6に記載の多孔質膜の製造方法。

8. 上記多孔質化工程が、150～400℃に加熱することを含む請求項6又は請求項7に記載の多孔質膜の製造方法。

9. 請求項1～5のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られる多孔質膜。

10. 請求項1～5のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られる層間絶縁膜。

11. 界面活性剤と、該界面活性剤の存在下で下記一般式(1)で表されるアルコキシシランの一以上と一般式(2)で表されるアルコキシシランの一以上を加水分解縮合して得られる重合体を含む溶液とを含んでなる多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質を内部に有する半導体装置。



(上式中、 $R^1$ は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、 $R^1$ が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 $R^2$ は炭素数1～4のアルキル基であり、 $R^2$ が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 $R^3$ は炭素数8～30の直鎖又は分岐状アルキル基、 $R^4$ は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、 $R^4$ が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 $R^5$ は炭素数1～4のアルキル基であり、 $R^5$ が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、 $m$ は0～3の整数、 $n$ は0～2の整数である。)

12. 上記界面活性剤が、400℃以下の加熱により分解又は蒸発又は昇華する化合物である請求項11に記載の半導体装置。

13. 上記一般式(1)で表される一以上のアルコキシシラン100重量部に対して、上記一般式(2)で表される一以上のアルコキシシランが0.1

0～10重量部である請求項11又は請求項12に記載の多孔質膜形成用組成物。

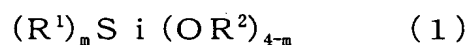
14. 上記一般式(1)で表される一以上のアルコキシシランが、テトラアルコキシシランを含む複数の化合物であり、該一般式(1)で表されるアルコキシシラン中に、該テトラアルコキシシランが10重量%以上である請求項11～13のいずれかに記載の半導体装置。

15. 更に、常温では中性であるが、80～200℃の加熱により酸又はアルカリを発生する化合物を含有する請求項11～14のいずれかに記載の半導体装置。

16. 上記多孔質膜が、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、又は上下金属配線層の層間絶縁膜に存在する請求項11～15のいずれかに記載の半導体装置。

## ABSTRACT

誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れ、吸湿性を低減化した多孔質膜を形成しうる膜形成用組成物、多孔質膜とその製造方法、及びこの多孔質膜を内蔵する高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置を提供する。具体的には、界面活性剤と、界面活性剤の存在下で下記一般式（１）で表される一以上のアルコキシシランと一般式（２）で表される一以上のアルコキシシランとを加水分解縮合して得られる重合体を含む溶液とを含んでなる多孔質膜形成用組成物を用いる。



また、多孔質膜形成用組成物を塗布する塗布工程と多孔質化工程とを含む多孔質膜の製造方法等を用いる。